

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3826281 A1

(21) Aktenzeichen: P 38 26 281.9  
(22) Anmeldetag: 29. 7. 88  
(43) Offenlegungstag: 1. 2. 90

(51) Int. Cl. 5:  
**C01G 55/00**  
C 01 G 41/00  
C 01 G 39/00  
C 25 B 11/04  
H 01 M 4/36  
// H01L 31/0264

Deutschlandzentrum

(71) Anmelder:

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, 1000 Berlin, DE

(72) Erfinder:

Henglein, Armin, Prof. Dr.rer.nat.; Gutiérrez, Maritza,  
Dr.rer.nat., 1000 Berlin, DE

(54) Übergangsmetallchalkogenid der Zusammensetzung  $MX_2$ , Verfahren zur Herstellung von  $MX_2$ -Material und dessen Verwendung

$MX_2$ -Material - mit M = Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und X = S, Se, Te - soll mit geringer, in bestimmten Bereichen liegender Teilchengröße zur Verfügung stehen, damit die Eigenschaften abhängig von der Teilchengröße besser nutzbar sind.

Pulverisiertes  $MX_2$ -Material bildet in einer Flüssigkeit unter Ultraschall eine kolloidale Lösung, in der die Materialteilchen in der gewünschten Korngrößenverteilung enthalten sind.

Schmier- und Korrosionsschutzmittel sowie Quellenmaterial für die Erzeugung von Materialschichten mit photochemischen, photoelektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften.

DE 3826281 A1

DE 3826281 A1

1  
Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Übergangsmetallchalkogenid der im Oberbegriff des Patentanspruches 1 genannten Art sowie auf die Herstellung solchen Materials in geringer Korngröße und dessen Verwendung.

Material der Zusammensetzung  $MX_2$  mit M = Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und X = S, Se, Te ist als solches bekannt. Es weist Schichtgitterstruktur auf, die auf starken ionischen Bindungen innerhalb der Schichten und geringen Van-der-Waal-Kräften zwischen den einzelnen Schichten beruht, und zeigt Halbleitereigenschaften.

In Form von kolloidal in wässrigen Lösungen verteilten Teilchen sind schon mehrere Halbleitermaterialien untersucht worden. Dies ist jedoch nach derzeitigem Wissensstand noch nicht mit Chalkogeniden von Übergangsmetallen geschehen. Ein Hinderungsgrund dafür kann darin bestehen, daß bei der Erzeugung von Halbleitermaterial in kolloidaler Verteilung auf einem üblichen chemischen Weg, d.h. durch Ausfällen von Metallionen mittels eines Wasserstoff-Chalkogenids, die Übergangsmetalle, unter diesen z.B. Molybdän — Mo — und Wolfram — W —, in ihrer für die erwähnten Untersuchungen unerwünschten geringen Wertigkeit auftreten.

Es ist hier übrigens bislang nicht bekannt geworden, ob extern schon einmal die Aufgabe gestellt und gelöst wurde,  $MX_2$ -Material mit geringer, in bestimmten Bereichen liegender Teilchengröße zu erhalten.

Die technische Lehre gemäß der Erfindung, die im Patentanspruch 1 angegeben ist, hat zunächst als Ergebnis, daß Übergangsmetallchalkogenide in kolloidaler Verteilung bezüglich ihrer Absorptionsspektren durchaus vergleichbar sind mit Filmen desselben Materials. Es zeigt sich jedoch überraschend eine Abhängigkeit zwischen Teilchengröße und Lichtwellenlänge in den Absorptionsspektren. Das bedeutet, daß das  $MX_2$ -Material bezüglich unterschiedlicher Anwendungszwecke allein durch Auswahl bestimmter Teilchengrößenverteilungen optimierbar ist.

In Ausgestaltung dieser technischen Lehre wird im Patentanspruch 2 ein Verfahren zur Herstellung von  $MX_2$ -Material mit reproduzierbarer Verteilung der Teilchengröße angegeben. Die Überführung des  $MX_2$ -Materials mittels Ultraschallbehandlung in ein Kolloid ist mit geringem Aufwand verbunden und führt nicht zu den weiter oben erwähnten Nachteilen bezüglich Wertigkeit, mit der das Übergangsmetall auftritt.

Außerdem hat sich als ein erheblicher Vorteil herausgestellt, daß die kolloidale Lösung sehr stabil ist und gute Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung des  $MX_2$ -Materials, z.B. für Sprühprozesse oder für Niederschlagsbildungen auf elektrochemischem Wege, bietet.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 8 angegeben. Die Ansprüche 9 bis 11 betreffen einzelne, sehr unterschiedliche Verwendungen. Diese sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend näher erläutert.

Allein schon die Möglichkeit, bei einem Material die Eigenschaften unterschiedlichster Art in Abhängigkeit von der Teilchengröße untersuchen und bestimmen zu können, eröffnet für dessen bisherige Anwendungen gezieltere Maßnahmen sowie häufig auch neue Einsatzgebiete. Der Zerkleinerung solchen Materials durch Ultraschall kommt dessen Schichtgitterstruktur — nicht nur bei  $MX_2$ -Material — sehr entgegen. Chemische Veränderungen des Materials sind dabei kaum zu erwarten;

zur Erhöhung der Sicherheit in dieser Hinsicht kann die Ultraschallbehandlung statt unter Luft auch unter Inertgas, z.B. Ar/N<sub>2</sub>, erfolgen.

Letztlich dienen die Materialteilchen als solche in ihrem gewünschten Korngrößenbereich einem bestimmten Zweck. Als ein bedeutsamer Vorteil erweist sich jedoch die Form kolloidaler Lösung. Als Dispersionsmittel eignen sich destilliertes Wasser sowie organische Lösungsmittel, z.B. Benzol, Toluol, Xylool, Mesitylen, verschiedene Ether.

Für die Ultraschallbehandlung können marktgängige Geräte eingesetzt werden. Diese arbeiten überlicherweise mit Frequenzen ab ca. 20 kHz und bis zu 1 MHz. Höhere Frequenzen, also kürzere Wellenlängen, lassen bei der Zerkleinerung des Materials geringere Korngrößen erwarten. Die Verteilung der Korngrößen hängt unmittelbar von der Dauer der Ultraschallbehandlung ab.

Zum Trennen der Korngrößenbereiche ist es zweckmäßig, bewährte Methoden wie Zentrifugieren und Filtern anzuwenden.

Als Verwendung von  $MX_2$ -Material mit den Zusammensetzungen und den Teilchengrößenverteilungen gemäß der Erfindung haben sowohl Schmier- und Korrosionsschutzmittel als auch Quellenmaterial für die Erzeugung von Materialschichten mit photochemischen, photoelektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung herausragende Bedeutung.

Die einzige Figur zeigt Absorptionsspektren von kolloidalem MoS<sub>2</sub> bzw. WSe<sub>2</sub> und als Einblendung zum Vergleich die Absorptionsspektren derselben Materialien, jedoch als Film.

Die Absorption ist auf der Ordinate in willkürlicher Einheit angegeben. Mit den Buchstaben A bis D sind die in den Spektren von Kolloid- bzw. Film-Material entsprechenden Teile bezeichnet.

Zu dem in der Abbildung dargestellten Ergebnis führt folgendes

40

## Beispiel

1,5 g im Mörser gepulvertes MoS<sub>2</sub> wird zu 150 ml Wasser gegeben und die Suspension mit 1 MHz Ultraschall während 2 Stunden bei einer Intensität von 2 Watt/cm<sup>2</sup> beschallt. Die entstehende graugrüne kolloidale Lösung wird von nicht gelöstem MoS<sub>2</sub> abzentrifugiert. Sie ist wochenlang haltbar, ohne daß es zur Abscheidung von MoS<sub>2</sub> kommt. Diese Lösung kann für die elektrochemische Abscheidung von fein verteilt MoS<sub>2</sub> auf Metalloberflächen oder zum Aufspritzen verwendet werden.

Für optische Untersuchungen wird die Lösung durch ein 450 nm Porenfilter gegeben, um die größten Teilchen zu entfernen. Das Filtrat ist durchsichtig und grün-gelb. Das Absorptionsspektrum besitzt die typischen Merkmale des Spektrums von MoS<sub>2</sub>-Film. Diese Lösung ist geeignet für photochemische Zwecke, bei denen das MoS<sub>2</sub> als Katalysator dient.

Die Abbildung zeigt auch das Spektrum von WSe<sub>2</sub>-Lösung, die analog erhalten wurde.

Weitere Ultraschallbehandlung von 4 Stunden führt zu einer Lösung, in der das Absorptionsspektrum zugunsten stärkerer Absorptionen im kurzweligen Teil verändert ist. Die Lösung enthält dann im wesentlichen Teilchen mit 3 nm bis 5 nm Durchmesser, die sich in ihrer Halbleitereigenschaften — und somit in ihrer optischen Absorption — vom kompakten Material bzw.

größeren Teilchen unterscheiden.

#### Patentansprüche

1. Übergangsmetallchalkogenid mit Schichtgitterstruktur und einer Zusammensetzung nach der Formel  $MX_2$ , mit M = Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und X = S, Se, Te, gekennzeichnet durch eine Korngröße des  $MX_2$ -Materials in Bereichen zwischen mehreren 100 nm bis zu wenigen nm Durchmesser. 5
2. Verfahren zur Herstellung von  $MX_2$ -Material — mit M = Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und X = S, Se, Te — in reproduzierbarer Verteilung der Korngröße, dadurch gekennzeichnet, daß 15
  - $MX_2$ -Material von beliebiger Korngröße pulverisiert,
  - das pulverisierte  $MX_2$ -Material in eine Flüssigkeit gegeben und
  - die das  $MX_2$ -Pulver enthaltende Flüssigkeit 20 einer Ultraschallbehandlung unterzogen wird, wodurch eine kolloidale Lösung entsteht, in der die  $MX_2$ -Materialteilchen in der gewünschten Korngrößenverteilung enthalten sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß destilliertes Wasser als Flüssigkeit für die Bildung der kolloidalen Lösung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches Lösungsmittel als 30 Flüssigkeit für die Bildung der kolloidalen Lösung eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung mit ca. 1 MHz und etwa 2 W/cm<sup>2</sup> durchgeführt wird. 35
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung während einer Dauer von ca. 60 Minuten erfolgt und eine Verlängerung einen größeren Anteil von  $MX_2$ -Teilchen kleinerer Korngröße ergibt. 40
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die kolloidale Lösung zum Abtrennen von nicht in Dispersion übergegangenen  $MX_2$ -Pulverteilchen zentrifugiert wird. 45
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die kolloidale Lösung zur Aussortierung dispergierter  $MX_2$ -Teilchen bestimmter Korngrößenverteilungen filtriert wird.
9. Verwendung von Übergangsmetallchalkogenid mit Schichtgitterstruktur, einer Zusammensetzung nach der Formel  $MX_2$  — mit M = Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und X = S, Se, Te — und Korngrößen in Bereichen zwischen mehreren 100 nm bis zu wenigen nm Durchmesser als Schmiermittel. 50
10. Verwendung von Übergangsmetallchalkogenid mit Schichtgitterstruktur, einer Zusammensetzung nach der Formel  $MX_2$  — mit M = Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und X = S, Se, Te — und Korngrößen in Bereichen zwischen mehreren 100 nm bis zu wenigen nm Durchmesser als Korrosionsschutzmittel. 60
11. Verwendung von Übergangsmetallchalkogenid mit Schichtgitterstruktur, einer Zusammensetzung nach der Formel  $MX_2$  — mit M = Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und X = S, Se, Te — und Korngrößen in Bereichen zwischen mehreren 100 nm bis zu wenigen nm Durchmesser als Quellenmaterial, in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung, für die 65

Erzeugung von Materialschichten mit photochemischen, photoelektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften.

#### Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

